

IRスペクトルを使った単糖の配座解析

著者	石井 郁子, 傘 孝之
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	37
ページ	35-38
発行年	2008-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000638

IR スペクトルを使った単糖の配座解析

Conformational analysis of monosaccharide using IR spectra

北里大学 石井 郁子
生命歯学部 傘 孝之

Ikuko ISHII

*Department of Biochemistry, School of Medicine, Kitasato University,
Kitasato 1-15-1, Sagamihara, Kanagawa, 228-8555, JAPAN*

and

Takayuki KARAKASA

*Department of Chemistry, School of Life Dentistry at Tokyo
The Nippon Dental University,
Fujimi 1-9-20, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8159, JAPAN*

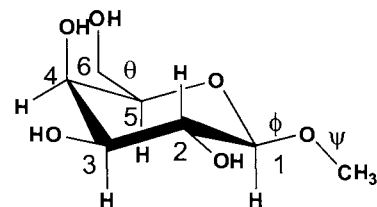
(2007 年 12 月 14 日 受理)

The IR spectra of Gal β 1-Me were performed with ab initio molecular orbital calculations using B3LYP/6-31G(d). The conformation of Gal β 1-Me was assigned by comparison with the observed IR spectra (ATR) and the calculated one.

以前、我々は ^1H -NMR スペクトルを用いて単糖 (Methyl- β -D-galactopyranoside (Gal β 1-Me)¹⁾) と二糖 (α,α -trehalose²⁾) の水溶液中の配座解析を報告した。これらの報告では、糖の ^1H -NMR スペクトルのケミカルシフト値が、分子の立体構造を反映し変化することを利用して、測定スペクトルと安定配座全ての計算スペクトル (B3LYP/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)) を比較することにより立体配座解析を行った。

^1H -NMR スペクトルと同様に立体構造変化がスペクトルに鋭敏に反映する分析法の一つに IR スペクトルがある。IR スペクトルは、N 個の原子からなる分子の吸収が 3N-6 個の基準振動によって引き起こされるために、H の吸収のみを観測する ^1H -NMR スペクトルに比べて得られる情報量が多い。また、ATR 法を使うことにより簡単に固体と水

溶液の測定が可能である。従って、糖の固体状態と水溶液状態の立体配座の比較検討が容易で、また、立体配座解析に必要な安定配座全てのスペクトル計算も ^1H -NMR スペクトルで使用した関数系よりも小さな関数系でも十分な精度で計算できる。



Gal β 1-Me

今回、IR スペクトルを用いて Gal β 1-Me の水溶液中の立体配座解析を試み、併せて、 ^1H -NMR スペクトルの結果¹⁾

との比較を行った。

計算方法

ab initio計算は、Gaussian 03w³⁾を、入力ファイルの作成と出力データの表示にはGaussView W 4.0³⁾を使用した。

IRスペクトルのScale factorは、0.9613⁴⁾を用いた。

IR スペクトルの測定

Galβ1-Me の IR スペクトルは、固体および水溶液共に日本分光製FT/IR-4100を用い、1回反射ATR(ダイヤモンドプリズム)で測定した。

結果と考察

Galβ1-Me の固体と水溶液の mid-IR 領域のスペクトルを Figure 1 に示した。両スペクトル共に、ATR 法により測定した。水溶液のスペクトルでは、水のスペクトルを除去した差スペクトルとして示した。

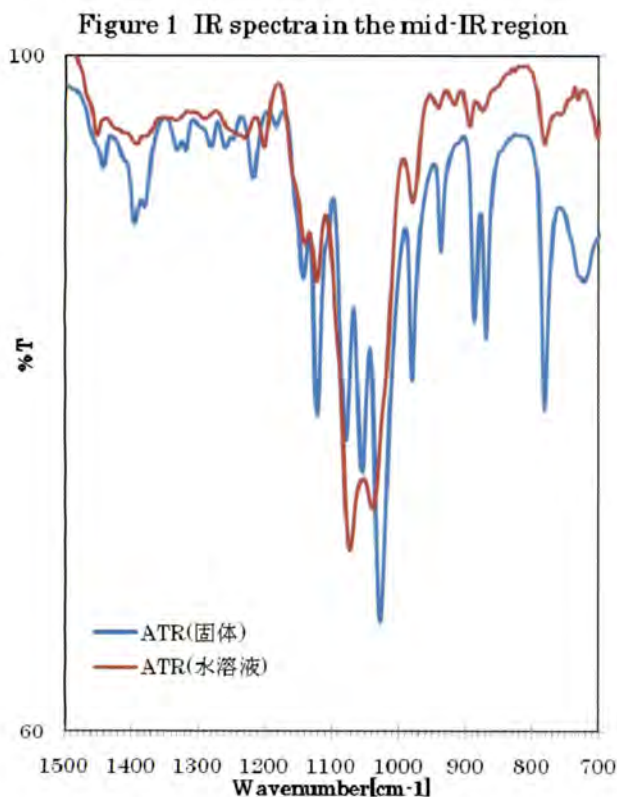
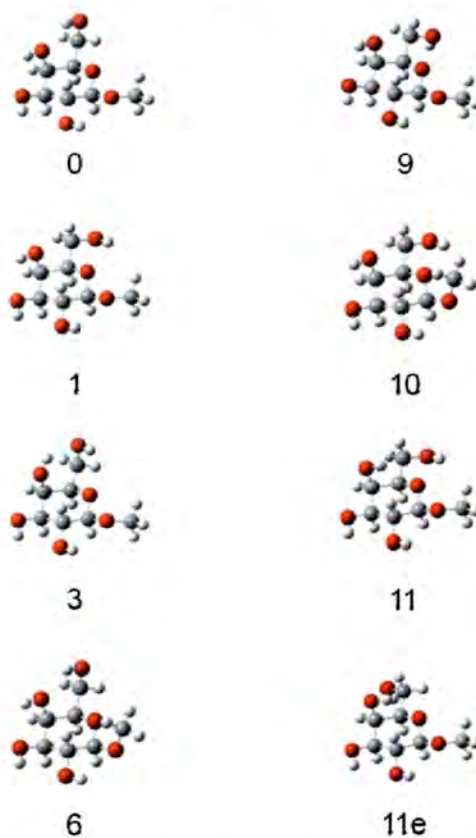


Figure 1 に示したGalβ1-Meの固体と水溶液中のスペクトルを比較すると、1000-1100cm⁻¹でスペクトルパターンが異なっている。このスペクトルパターンの違いは、固体と水溶液でGalβ1-Meのコンホメーションが異なっていることを示唆している。この場合、次の2つの可能性が考えられる。

1. 水溶液中では別の単一配座構造をとっている。
2. いくつかの配座異性体の間で相互変換している。この場合、IR スペクトルでは、それぞれの配座異性体のピークが観測される。

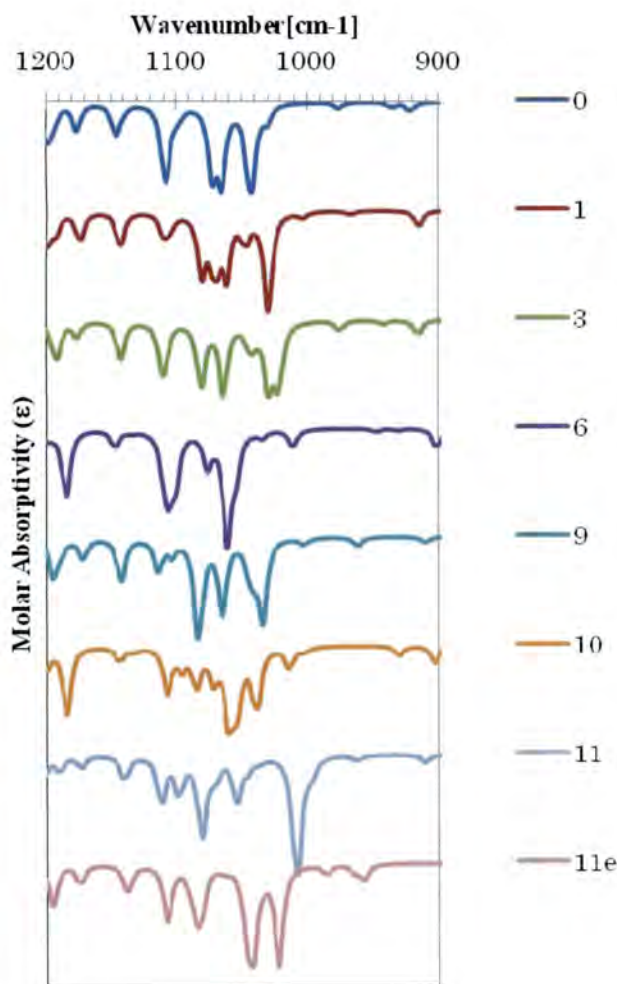
ここで、立体配座解析に必要な、Galβ1-Meに可能な安定配座の理論スペクトルを計算した。計算スペクトルは、前報¹⁾と同様にGalβ1-Meの環構造を、⁴C₁いす型に固定し1-位の-OCH₃基と5位の-CH₂OH基に由来する配座異性体をCONFLEX⁵⁾で発生させ、その内の安定配座8種類(0, 1, 3, 6, 9, 10, 11, 11e)について、B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)でIRスペクトルを計算した。配座異性体 0, 1, 3, 6, 9, 10, 11, 11eの構造を Figure 2 に、相当する計算スペクトルをFigure 3 に示した。

Figure 2



計算スペクトルの波数は、Scale factor=0.9613 で補正した。各配座の計算スペクトルを比較すると、1-位の-OCH₃基と5位の-CH₂OH基のコンホメーションの違いによりそれぞれスペクトルパターンが異なって表れていることがわかる。特に配座異性体 1 と 11 では、4位の-OH基のコンホメーションの違いのみであるにもかかわらず、スペクトルパターンは異なって現われている。

Figure 3 The calculated IR spectra of the conformers



まず, Galβ1-Meの固体での立体配座について検討した。900-1150 cm^{-1} での測定スペクトル(ATR(固体))と配座異性体 **0**, **1**, **3**, **6**, **9**, **10**, **11**, **11e**の計算スペクトルのスペクトルパターンの一致度を計算⁶⁾した結果, 最もよい一致を示した配座異性体は **3** であった。Figure 4 に 900-1150 cm^{-1} での測定スペクトルと配座異性体 **3** の計算スペクトルを比較したチャートを示した。

次に, Galβ1-Meの水溶液中での立体配座について検討した。Galβ1-Meの水溶液中での立体配座は, 以前¹⁾H-NMRスペクトルから, ほぼ単一配座と考えられる90%が **11** の配座構造であることを報告している(Figure 5⁷⁾)。

Figure 1 に示したように, Galβ1-Meの水溶液中でのIR測定スペクトルの吸収ピークは, 固体の吸収ピークに比べてブロードである。そのため, 水溶液中で相互変換し

ている配座異性体のなかで 10%以下の寄与の配座異性体の吸収ピークは, ブロードピークの中に埋没してその吸収ピークを解析することは困難である。従って, Galβ1-Me は, 水溶液中で, ほぼ単一の配座構造をとっているとし, 900-1150 cm^{-1} での測定IRスペクトルパターンと配座異性体 **0**, **1**, **3**, **6**, **9**, **10**, **11**, **11e**の計算スペクトルパターンの一致度を計算⁶⁾した。

その結果, 配座異性体 **1** が, 測定スペクトルのスペクトルパターンと最も良い一致をしていることがわかった。Figure 6 に 900-1150 cm^{-1} における測定スペクトルと配座異性体 **1** の計算スペクトルを比較したチャートを示した。

Figure 4

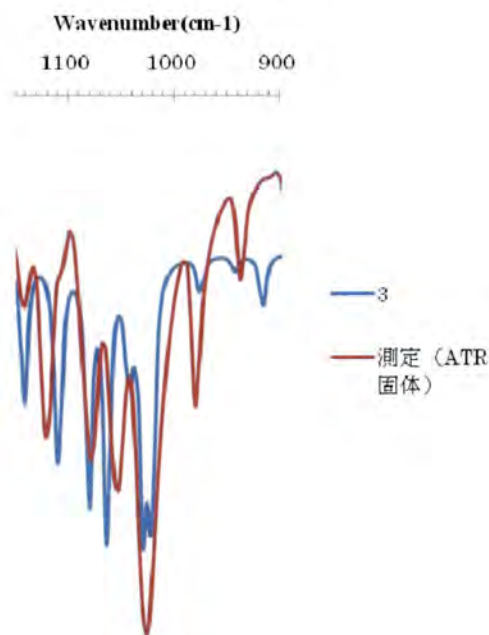


Figure 5

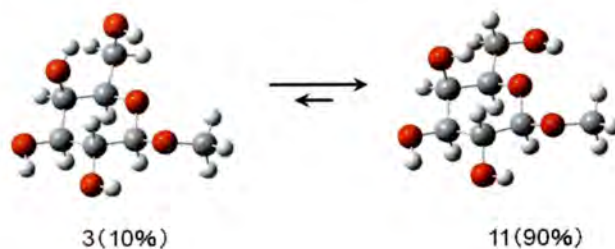


Figure 6

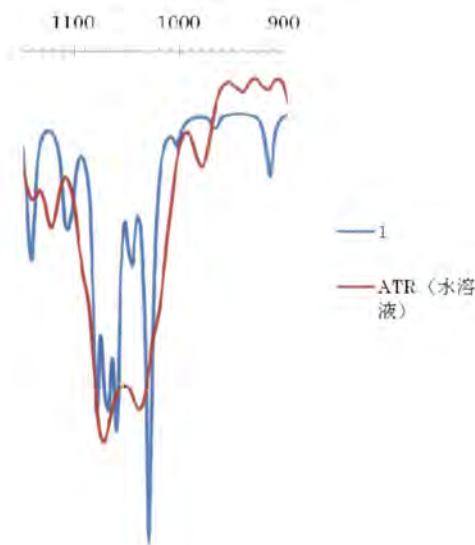


Figure 7



この結果は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから帰属した配座構造 **11** と異なっていた。そこで、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから帰属した配座構造 **11** とIRスペクトルから帰属した配座構造 **1** の違いを比較した。Figure 7 から、配座異性体 **11** と **1** は4位の-OH基(緑の楕円で囲った部分)のコンホメーションが異なっているのみで他の配座構造は同じであることがわかる。従って、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる帰属とIRスペクトルによる帰属は、糖の骨格構造に関しては同じ配座を支持している。

これは、両方法共にスペクトルピークの一致ではなくスペクトルパターンの類似性により帰属しているために、4位の-OH基由来の配座異性体をピコ秒よりも遅い時間で相互変換する複数のコンホメーションで観測するIRスペクトルと、ミリ秒より早く相互変換するコンホメーションをその平均で観測⁸⁾する $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの相違に起因するのではないかと現在では推定している。

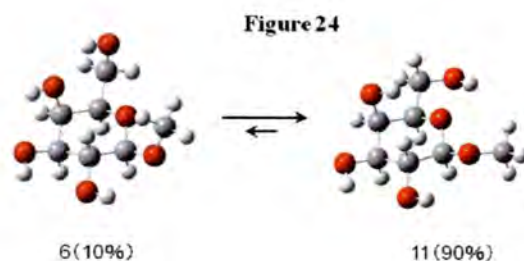
最後に、固体のGal β 1-Meが水溶媒に溶解すると配座構造は、疎水性の高い1位の-OCH₃基のコンホメーシ

ョンは変化せずに、親水性の高い5位の-CH₂OH基のコンホメーションのみが変化する。

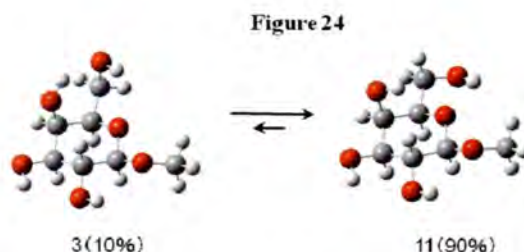
文献

1. 石井郁子, 傘 孝之, 日本歯科大学紀要, 35, 35-40 (2006)
2. 石井郁子, 傘 孝之, 日本歯科大学紀要, 36, 33-37 (2007)
3. Gaussian 03W and GaussViewW 4.0; Gaussian Inc.
4. “電子構造論による化学の探究” 第二版, J. B. Foresman & AE. Frisch, 田崎健三 訳, ガウシアン社, 1998, p.64.
5. COFLEX ver. 6; Conflex corporation.
6. エクセルのソルバー機能を使い, 900-1150cm⁻¹の範囲を 4cm⁻¹刻みで計算ピーク強度と測定ピーク強度の誤差の二乗を計算し, これらの総平均が最も小さくなる配座を探索した。
7. 石井郁子, 傘 孝之, 日本歯科大学紀要, 35, 35-40 (2006)の Figure 24 の正誤

誤



正



8. T. Taniguchi and K. Monde, Trends in Glycoscience and Glycotechnology, 19, 147-164 (2007)